

A heterogeneidade da superfície de eletrodos de diamante dopado com boro (DDB) e o seu efeito em eletroquímica.

Giancarlo R. Salazar-Banda^{1*} (PQ), Luis A. Avaca¹ (PQ). (*gianrsb@gmail.com)

¹ GMEME – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo – Av. Trabalhador São Carlense 400, Centro – São Carlos, SP. CEP 13566-000, CP. 780.

Palavras Chave: Diamante dopado com boro, polarização catódica, polarização anódica, arranjos de microeletrodos.

Introdução

Foi mostrado por AFM com sonda condutora e microscopia eletroquímica de varredura que a superfície do DDB é predominantemente isolante, com algumas áreas condutoras distribuídas não uniformemente na superfície dos eletrodos¹, as que aumentam quando o nível de dopagem é incrementado. Entretanto, foi reportado também que eletrodos com sítios parcialmente bloqueados na superfície comportam-se como arranjos de microeletrodos². Dependendo do tamanho e da separação dos sítios condutores, uma resposta sigmoideal (difusão esférica) é observada. Assim, o objetivo deste trabalho é mostrar a heterogeneidade das superfícies de eletrodos de DDB polarizados anódica e catodicamente.

Resultados e Discussão

Os voltamogramas cíclicos da Figura 1 mostram que os eletrodos de DDB com 300 e 8000 ppm de B polarizados catodicamente (-10 C cm^{-2}) apresentam respostas quase reversíveis. Entretanto, estes eletrodos quando polarizados anodicamente (10 C cm^{-2}) apresentam respostas sigmoideais devido a que as superfícies encontram-se parcialmente bloqueadas (diamante com terminações oxigênio). Assim, os sítios ricos em B formariam um arranjo disperso de microeletrodos na superfície dos eletrodos.

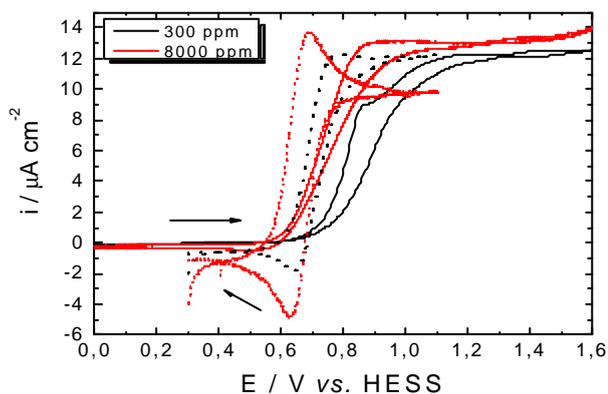


Figura 1. Voltametrias Cíclicas em $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ sobre eletrodos de DDB polarizados anodicamente (linhas cheias) e catodicamente (linhas pontilhadas) a $\pm 10 \text{ C cm}^{-2}$ usando 1 A cm^{-2} . $v = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$.

No gráfico da Figura 2 pode-se observar que o eletrodo de DDB anodizado apresenta corrente limite quase constante até velocidade de varredura (v) de 1 mV s^{-1} (difusão esférica característica de microeletrodos). Entre 1 mV s^{-1} e 20 mV s^{-1} se observa uma transição, já que, após 20 mV s^{-1} se observa um aumento linear da corrente com v (típico de eletrodos de tamanho convencional), devido a uma diminuição na largura da camada de difusão em relação ao tamanho dos microeletrodos. Também, a corrente limite apresentou um aumento diretamente proporcional à concentração do par redox na ausência de eletrólito (Figura inserta na Figura 2).

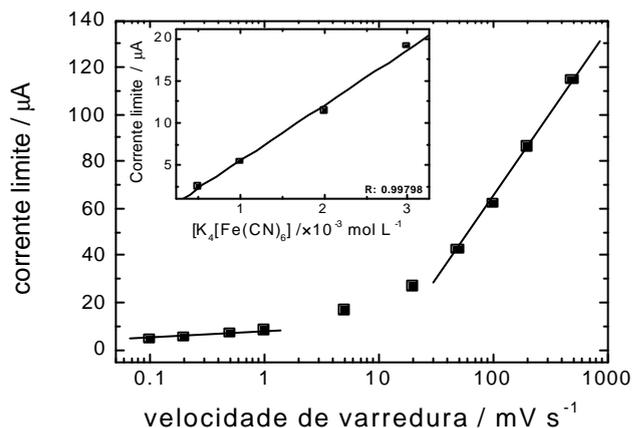


Figura 2. Dependência da corrente com v na oxidação de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ na ausência de eletrólito de suporte sobre um eletrodo de DDB com 800 ppm de B polarizado a 10 C cm^{-2} . Figura inserta: relação entre a concentração do analito e a corrente limite a $v = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$.

Conclusões

Com base nos resultados mostrados acima, podemos concluir que os eletrodos com distintas dopagens usados neste trabalho (300; 800; 2000 e 8000 ppm) apresentam uma superfície heterogênea (sítios ricos em boro que apresentariam uma alta condutividade e sítios de diamante com terminação hidrogênio com menor condutividade), quando polarizados catodicamente e parcialmente bloqueada (diamante com terminações oxigênio) quando polarizados anodicamente, formando arranjos de microeletrodos (provavelmente sítios ricos em boro).

Agradecimentos

À CAPES, FAPES (Proc. Nº 06/50692-2) e CNPq.

¹ Holt, K.B.; Bard, A.J.; Show, Y.; Swain, G.M.; *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 15117.

² Davies, T.J.; Compton, R.G.; *J. Electroanal. Chem.* **2005**, *585*, 63.